Beiträge zur Kenntnis der Passivität.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen u. Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster i. W.

vorgelegt von

Maria Marke aus Hüsten.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1928.
Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger.
Referent: Herr Prof. Dr. G. C. Schmidt.

Dortmund 1928.
Stahldruck Dortmund.

Beiträge zur Kenntnis der Passivität.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen u. Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster i. W.

vorgelegt von

Maria Marke aus Hüsten.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1928.
Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger.
Referent: Herr Prof. Dr. G. C. Schmidt.

Dortmund 1928.
Stahldruck Dortmund.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

I. Einleitung.

Wie Muthmann und Fraunberger[1]) nachgewiesen, nehmen viele Metalle beim Schaben ein unedles Potential an, das nach kurzer Zeit, besonders in Gegenwart von Sauerstoff, in ein edles übergeht. Sie führen dies auf Passivierung des Metalles durch Sauerstoff zurück und nehmen an, daß das Potential direkt ein Maß für den Zustand des Metalles, ob aktiv bezw. passiv, ist. Im Gegensatz hierzu hat Gerhard C. Schmidt [2]) nachgewiesen, daß das Potential hauptsächlich durch die Gasbeladung bedingt ist und jedenfalls in vielen Fällen nichts darüber aussagt, ob das Metall passiv oder aktiv ist; denn es kann ein passivierbares Metall, selbst wenn es ein sehr hohes Potential zeigt, aktiv sein und umgekehrt. Als einziges sicheres Kriterium, um zwischen beiden Zuständen zu unterscheiden, haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit; im aktiven Zustand ist diese groß, im passiven dagegen klein.

Um die Änderung des Potentials beim Schaben in einem indifferenten Gas zu erklären, hat G. C. Schmidt die Hypothese aufgestellt, daß die festen Körper, ebenso wie die Flüssigkeiten, eine gewisse Oberflächenspannung besitzen, die durch Ritzen, wie z. B. bei Hartglas, zerstört wird. Durch die thermische Bewegung der Moleküle soll sich die normale große Oberflächenspannung wieder allmählich ausbilden und infolgedessen das Potential wieder steigen.

Man kann diese Annahme auch anders aussprechen, ohne die hypothetische Oberflächenspannung zu Grunde zu legen. Bekanntlich lösen sich kleine Teilchen stärker als große. Schaben wir ein Metall, so entstehen Spitzen, die sich ebenfalls stärker lösen; infolgedessen wird das Potential stärker negativ als bei einer glatten Oberfläche. Sobald sich die Spitzen gelöst haben, wird die jetzt gebildete glatte Oberfläche sich weniger lösen, d. h. das Potential wird positiver. Schaben wir in einem nicht indifferenten Gas, z. B. in Sauerstoff oder Wasserstoff, so lagert sich hierüber noch das Potential des okkludierten Gases.

Es werden somit die beim Schaben auftretenden Erscheinungen auf zwei Ursachen zurückgeführt:

1. auf eine Änderung des Potentials infolge Zerstörung der Oberflächenspannung;
2. auf eine Aufnahme von Gasen in der Oberfläche, bezw. auf ein Lösen des Gases in dem Metall.

Die von G. C. Schmidt ausgeführten Versuche sind nicht ganz eindeutig gewesen; denn da, wie die Untersuchungen von Durau[1]) u. a. ergeben haben, die Metalle nie frei von Gasen sind, ist man nicht sicher, ob durch das Schaben nicht eine Oberfläche freigelegt wird, deren Gasgehalt anders ist als die ursprüngliche Oberfläche. Die nachfolgende Arbeit wurde unternommen, um dies zu prüfen. Es hat sich ergeben, daß tatsächlich sehr wahrscheinlich nur der Gasgehalt das Potential bedingt, und daß daher die Oberflächenspannungs-Hypothese fallen kann.

Nachdem so festgestellt war, daß für das Potential jedenfalls hauptsächlich die Gasbeladung maßgebend ist, bin ich dazu übergegangen, den Einfluß der Gase auf die Aktivität und Passivität zu untersuchen. Es haben sich dabei Analogien zum lichtelektrischen Effekt ergeben. Die Versuche machen es weiter wahrscheinlich, daß eine nicht reversible Aufnahme von Sauerstoff die Ursache der Passivität ist.

II. Versuchsanordnung.

Im wesentlichen war die Apparatur dieselbe wie die von G. C. Schmidt[2]). Wegen der Einzelheiten verweise ich auf die dort gegebene Beschreibung und Figur. Das Prinzip der Versuchsanordnung bestand im folgenden: Das Metall wurde geschabt, und darauf sein Potential und dessen Änderung mit der Zeit gegen eine Merkurosulfat-Normalelektrode verfolgt. Durch Einleiten von verschiedenen Gasen und Schaben in diesen konnte dann auch der Einfluß der Gase auf das Potential festgestellt werden. Die Versuche beschränkten sich auf Nickel und Chrom, bei denen die zu untersuchenden Erscheinungen besonders ausgeprägt auftreten.

[1]) Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. **34**, 201 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 105 (1924).

[1]) Zeitschrift f. Physik. **37**, 419 (1926).
[2]) Vgl. G. C. Schmidt, loc. cit.

Die Nickelelektroden bestanden aus Nickelstäben, die am Ende umgebogen waren, um leichter geschmirgelt werden zu können. Sie wurden in ein Glasrohr mit Siegellack oder Zement fest eingekittet, und zwar derart, daß nur die untere Endfläche, die einen Querschnitt von etwa 5 qmm hatte, von Siegellack oder Zement frei war, und so geschmirgelt werden konnte. An dem anderen Ende waren die Nickelstäbe mit Kupferdraht verbunden und führten zum Elektrometer.

Die Chromelektroden wurden derart hergestellt, daß kleine Chromstücke an Kupferstäbe montiert und in der gleichen Weise, wie bei den Nickelstäben beschrieben, mit Zement in ein Glasrohr eingekittet wurden.

Das Potential wurde mit Hilfe des Dolezalekschen Quadrantenelektrometers, dessen Empfindlichkeit für einen Skalenteil 0,0038 Volt und bei späteren Versuchen 0,002 Volt betrug, gemessen. Die Normalelektrode war zur Erde abgeleitet. Die gemessenen Potentialwerte sind nach dem Vorschlag von Abegg[1]) auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt umgerechnet, wobei das Potential der Merkurosulfat-Elektrode gegen die H_2/1-norm.H-Elektrode nach Luther und Michie[2]) zu plus 0,687 Volt angenommen wurde. Die größte Sorgfalt wurde auf die Reinheit der Gase verwandt; Wasserstoff wurde mit dem Kippschen Apparat aus reinstem Zink hergestellt, Stickstoff einer Bombe entnommen; durch Waschen mit Kalilauge, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und Leiten über glühendes Kupfer wurden die Gase gereinigt.

Der Gang der Versuche war nun folgender: Die ganze Apparatur und das angeschlossene Röhrensystem wurden vor Beginn der Messungen etwa zehnmal ausgepumpt und jedesmal mit Wasserstoff bezw. Stickstoff gefüllt, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen. Inzwischen war die Lösung lange Zeit gekocht worden, um sie möglichst von Sauerstoff zu befreien. War sie auf ein bestimmtes Volumen gebracht, so wurde sie unter Wasserstoff bezw. Stickstoff abgekühlt und darauf durch Drucküberschuß in das Elektrodengefäß gebracht. Dann ließ man langsam das Gas durchperlen, so daß in der Glasglocke stets ein kleiner Überdruck war. Es konnte also bei etwaiger Undichtigkeit keine Luft in die Apparatur eindringen.

Bei meinen späteren Versuchen mit Chrom stellte es sich heraus, daß dieses langsame Hindurchperlen Schwankungen in den Elektrometerausschlägen hervorrief. Infolgedessen führte ich die Versuche ohne Perlen aus. Ich ließ das Gas 5—7 Minuten stark durchperlen, so daß ich annehmen konnte, daß Gefäß und Flüssigkeit mit Gas getränkt waren. Dann unterbrach ich das Hindurchperlen kurze Zeit und ließ das Gefäß unter dem Gasdruck stehen. Es ergaben sich bei der Ablesung schnell konstante Einstellungen. Die Elektrode wurde dann an einem Schmirgelstein geschmirgelt, in die Lösung getaucht, und mit Hilfe des Dolezalekschen Elektrometers das Potential gemessen.

[1]) Abh. d. d. Bunsen-Ges. II 5 (1911).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 828 (1908).

III. Die Messungen mit Nickel.

Ich gebe einen Auszug aus meinen Messungen wieder.

In den Tabellen bedeutet Z. die Zeit in Minuten, P. das Potential; gesch. bedeutet das Schmirgeln. Die Symbole H_2, N_2 bezw. O_2 geben an, daß diese Gase durchgeleitet wurden. Das Potential wurde alle 5 Minuten abgelesen; wenn es unverändert blieb, ist diese Zahl in die Zahlentafel nicht aufgenommen worden.

Zahlentafel 1.
Ni in K_2SO_4 in Wasser (0,05 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
15	+ 0,060 H_2 gesch.	340	— 0,145 N_2
20	— 0,122 „ „	350	+ 0,083 O_2
45	— 0,160 „	365	+ 0,083 „ gesch.
90	— 0,160 „	370	+ 0,041 „
140	— 0,145 „ „	405	+ 0,090 „
145	— 0,160 „	440	+ 0,075 H_2
195	— 0,145 „	460	+ 0,064 „
225	— 0,145 „	465	— 0,111 „ „
240	— 0,145 N_2	485	— 0,145 „ „
265	— 0,145 „ „	505	+ 0,072 O_2
270	— 0,160 „	530	+ 0,090 „

Zahlentafel 2.
Ni in $NiCl_2$ in Wasser (0,02 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
15	— 0,058 H_2 gesch.	265	— 0,024 N_2
85	— 0,058 „	295	— 0,016 „
90	— 0,035 O_2	310	— 0,005 H_2
100	+ 0,060 „ „	345	— 0,054 „ gesch.
115	+ 0,022 „	355	— 0,016 „
120	+ 0,037 „	370	— 0,005 „
130	+ 0,060 „	375	+ 0,060 O_2
135	+ 0,071 „	395	+ 0,060 „ „
165	+ 0,090 „	400	+ 0,041 „
210	+ 0,047 N_2	410	+ 0,071 „
250	+ 0,041 „	420	+ 0,071 „
255	— 0,039 „ „		

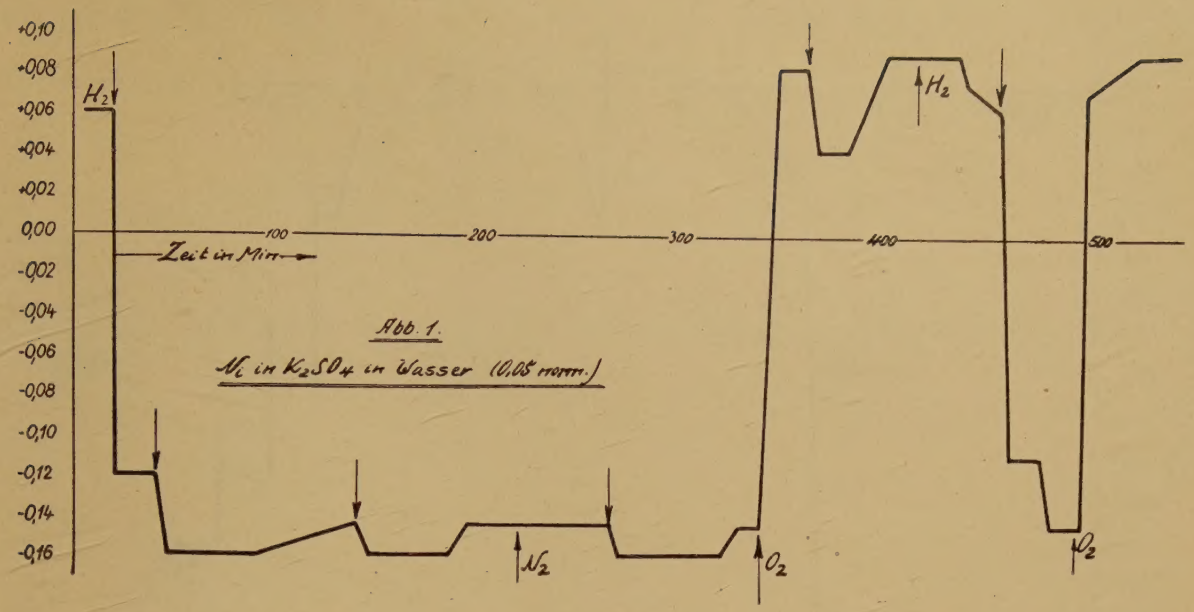


Abb. 1.

Ni in K_2SO_4 in Wasser (0,05 norm.)

Zahlentafel 3.

Ni in KCl in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
5	— 0,423 H_2 gesch.	150	— 0,033 O_2
15	— 0,425 „	160	— 0,021 „
30	— 0,427 „ „	170	— 0,011 „
35	— 0,439 „	180	— 0,003 „
40	— 0,441 „	185	+ 0,001 „
45	— 0,443 „	235	+ 0,011 „ gesch.
110	— 0,443 N_2	240	— 0,063 „
115	— 0,443 „ „	250	— 0,023 „
125	— 0,443 „	265	— 0,003 „
130	— 0,333 O_2	275	+ 0,005 „
140	— 0,053 „	305	+ 0,011 „

Z.	P.	Z.	P.
307	+ 0,011 N_2	400	— 0,193 N_2 gesch.
315	+ 0,001 „	420	— 0,189 „ „
325	— 0,009 „	425	— 0,223 „
340	— 0,015 „	435	— 0,223 „
345	— 0,015 „	440	— 0,223 H_2
350	— 0,123 „ gesch.	450	— 0,235 „
365	— 0,063 „	460	— 0,261 „
375	— 0,063 „ „	470	— 0,273 „ „
380	— 0,143 „	475	— 0,413 „
395	— 0,129 „	495	— 0,377 „

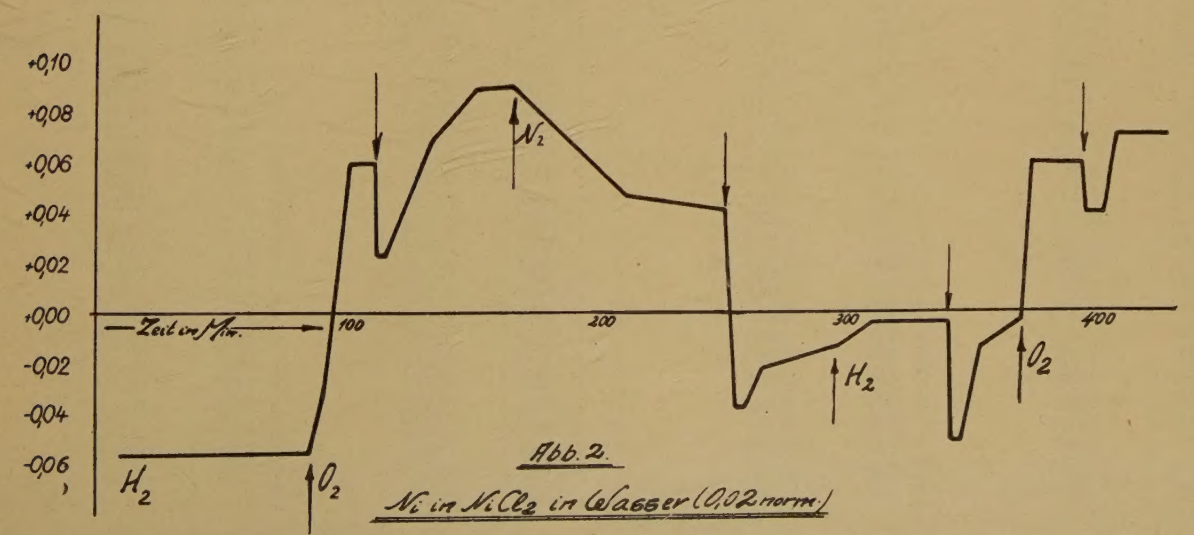


Abb. 2.

Ni in $NiCl_2$ in Wasser (0,02 norm.)

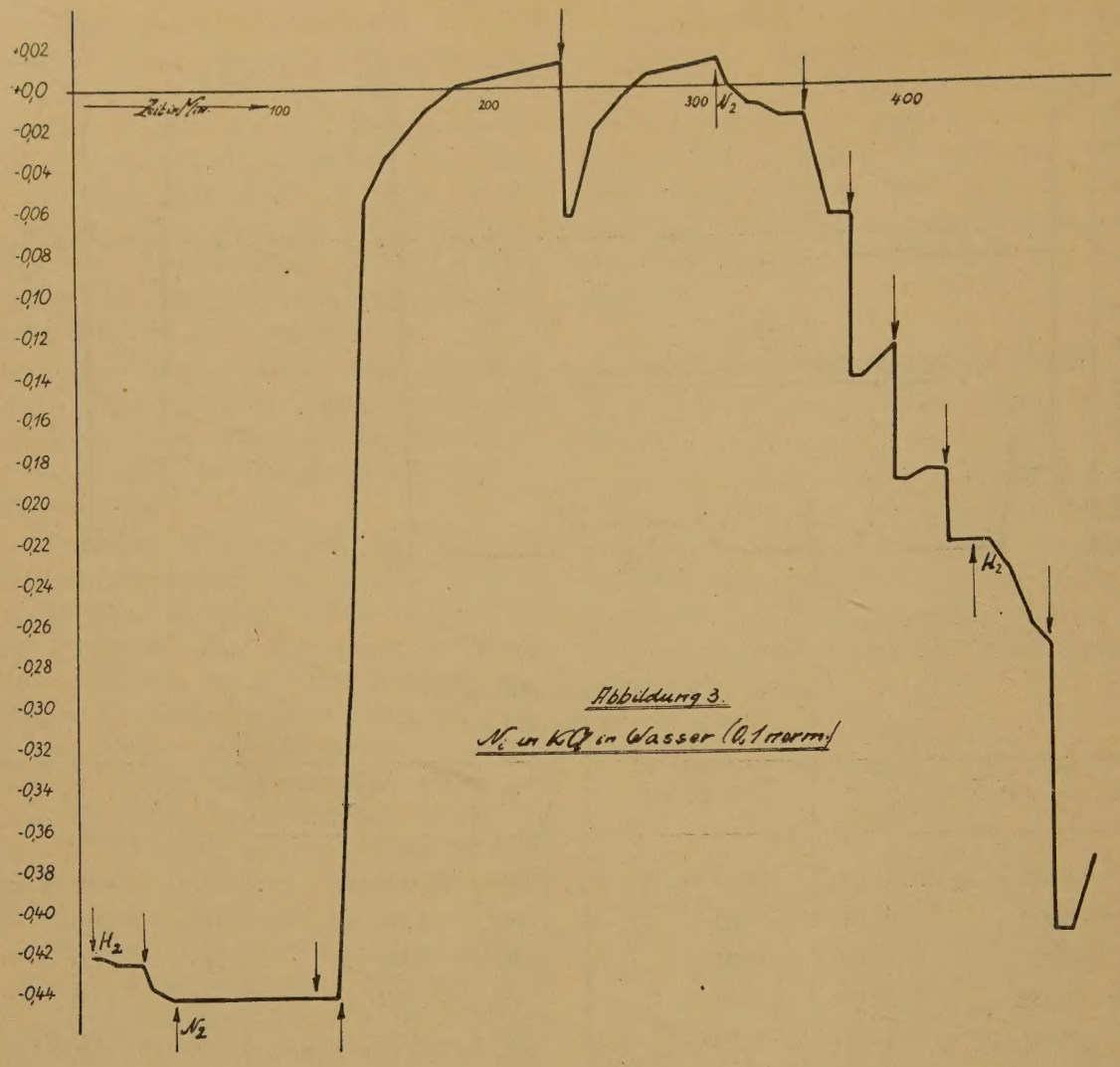
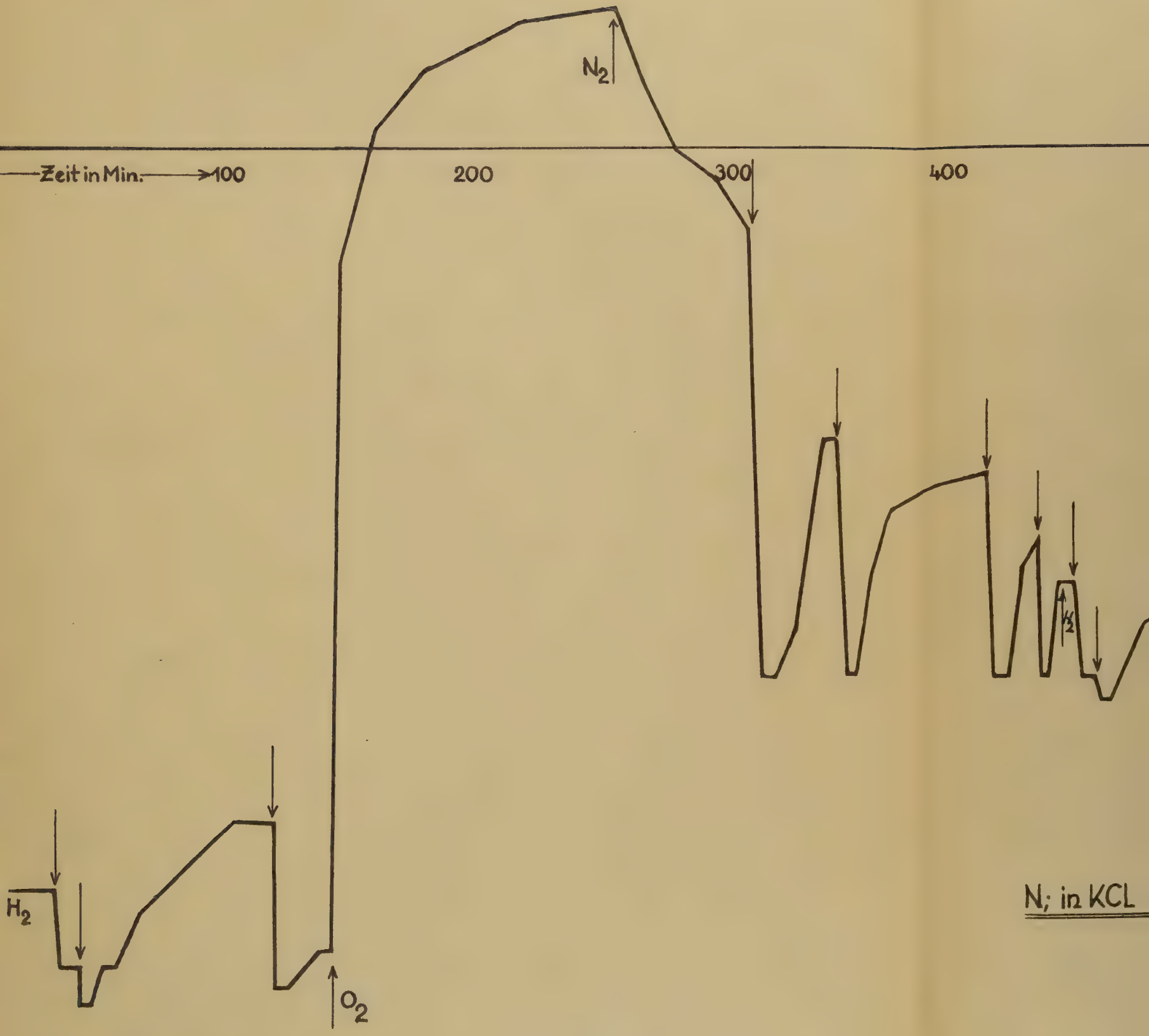


Abbildung 3.
N_i in KCl in Wasser (0,1 norm.)

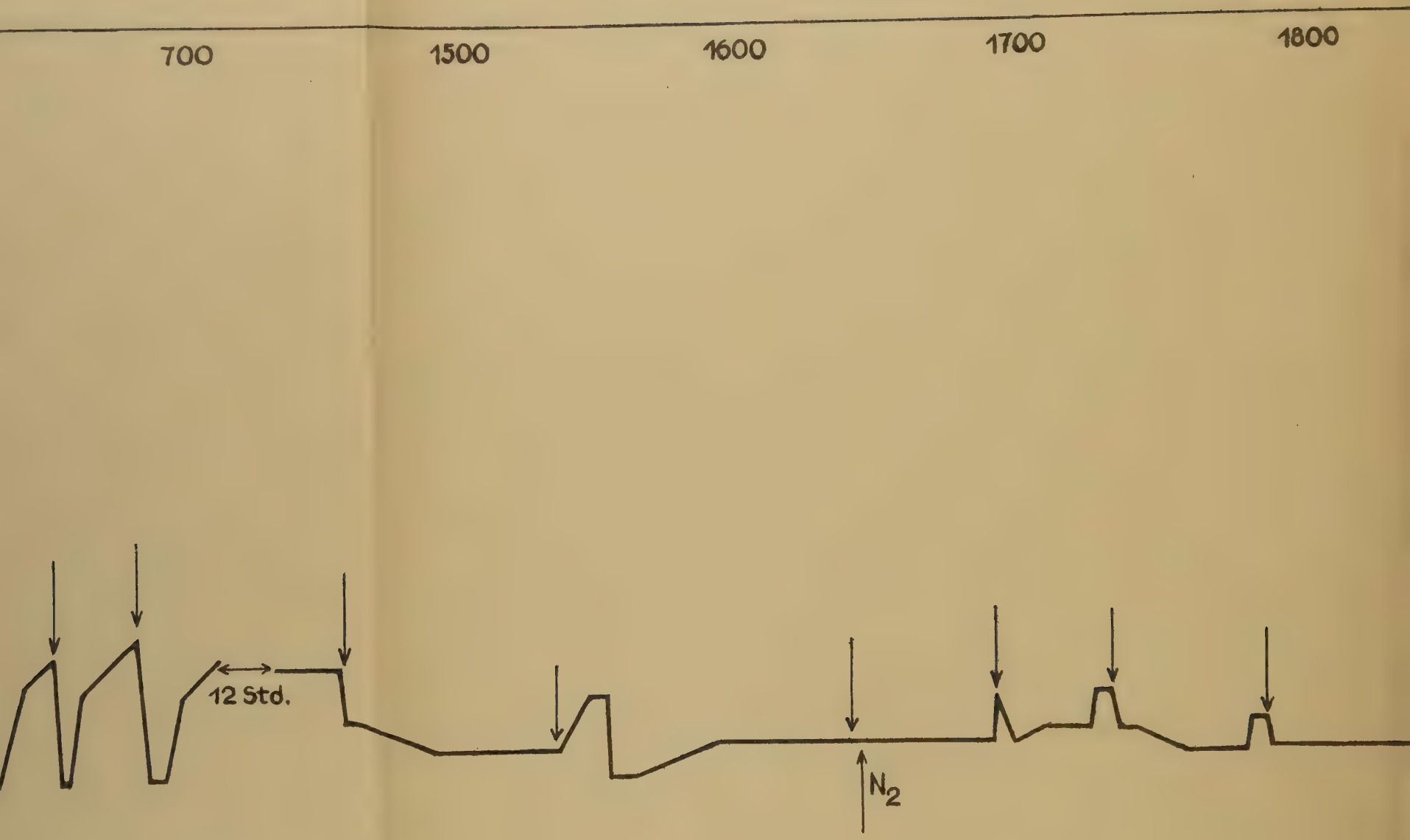
Zahlentafel 4.
Ni in KCl in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
25	— 0,311 H_2 gesch.	335	— 0,199 N_2
30	— 0,343 „	340	— 0,199 „ gesch.
35	— 0,343 „ „	350	— 0,123 „
40	— 0,359 „	355	— 0,123 „ „
50	— 0,343 „	360	— 0,223 „
60	— 0,323 „	365	— 0,177 „
70	— 0,311 „	375	— 0,153 „
100	— 0,283 „	390	— 0,145 „
115	— 0,283 „ „	415	— 0,137 „ „
116	— 0,353 „	425	— 0,223 „
130	— 0,343 „ „	430	— 0,177 „
135	— 0,337 „	435	— 0,163 „ „
140	— 0,337 „	440	— 0,223 „
145	— 0,049 O_2	445	— 0,183 „
155	— 0,009 „	450	— 0,183 H_2 „
160	+ 0,007 „	455	— 0,223 „
180	+ 0,031 „	460	— 0,223 „ „
220	+ 0,051 „	465	— 0,233 „
260	+ 0,057 „	470	— 0,223 „
270	+ 0,027 N_2	480	— 0,201 „
285	— 0,003 „	490	— 0,193 „
300	— 0,011 „	500	— 0,183 „
310	— 0,027 „	520	— 0,165 „
315	— 0,033 „ „	530	— 0,167 „
325	— 0,223 „	550	— 0,169 „ „

Z.	P.	Z.	P.
555	— 0,223 H_2	1542	— 0,273 H_2
560	— 0,203 „ gesch.	1550	— 0,273 „
565	— 0,253 „	1560	— 0,269 „
570	— 0,243 „	1590	— 0,263 „
590	— 0,197 „	1620	— 0,263 „ gesch.
605	— 0,197 „ „	1625	— 0,263 „
610	— 0,273 „	1645	— 0,263 „
620	— 0,223 „	1655	— 0,263 N_2
625	— 0,219 „ „	1690	— 0,263 „ „
630	— 0 273 „	1692	— 0,243 „
640	— 0,237 „	1697	— 0,263 „
650	— 0,229 „ „	1710	— 0,257 „
655	— 0,273 „	1725	— 0,257 „ „
660	— 0,243 „	1727	— 0,243 „
680	— 0,223 „ „	1730	— 0,243 „
685	— 0,273 „	1732	— 0,257 „
690	— 0,243 „	1740	— 0,263 „
710	— 0,229 „	1760	— 0,265 „
1440	— 0,233 „	1780	— 0,265 „ „
1455	— 0,233 „ „	1785	— 0,253 „
1460	— 0,253 „	1790	— 0,263 „
1490	— 0,263 „	1800	— 0,263 „
1535	— 0,263 „ „	1830	— 0,263 „
1537	— 0,243 „	1860	— 0,263 „
1540	— 0,243 „		



N; in KCl


700
1500
1600
1700
1800
12 Std.
N_2

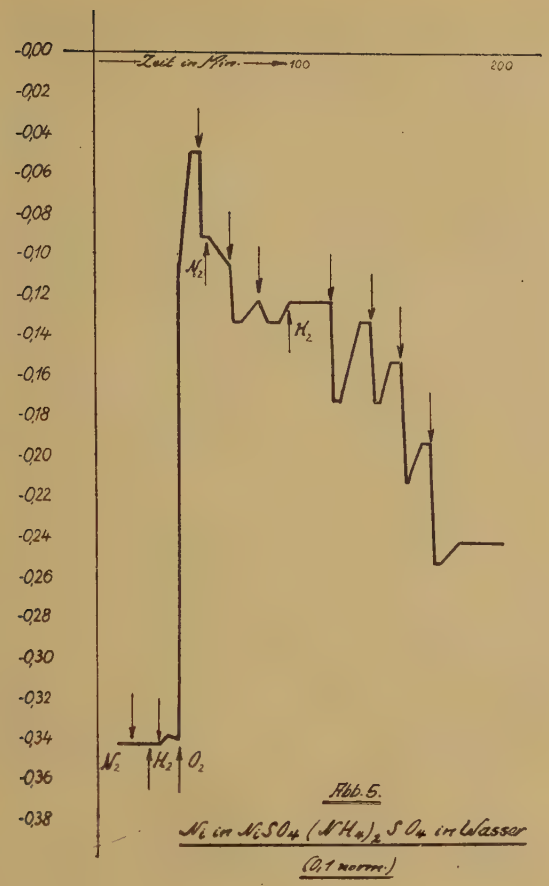


Abb. 5.

Ni in $NiSO_4$ $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser (0,1 norm.)

Zahlentafel 5.

Ni in $NiSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
10	— 0,343 N_2 gesch.	90	— 0,123 N_2
15	— 0,343 „	95	— 0,123 H_2
20	— 0,343 H_2	115	— 0,123 „ gesch.
25	— 0,343 „ „	120	— 0,173 „
30	— 0,339 „ „	130	— 0,133 „
35	— 0,341 „	135	— 0,133 „ „
40	— 0,113 O_2	140	— 0,173 „
45	— 0,069 „ „	150	— 0,153 „ „
50	— 0,049 „	155	— 0,213 „
55	— 0,091 N_2	160	— 0,193 „
60	— 0,097 „	165	— 0,193 „ „
65	— 0,105 „ „	170	— 0,253 „
70	— 0,133 „	175	— 0,243 „
80	— 0,123 „ „	180	— 0,243 „
85	— 0,133 „ „		

Wenn wir von kleineren Schwankungen der Kurven absehen, so läßt sich aus den Messungen folgendes entnehmen:

1. Beim Schaben sinkt das Potential von Nickel und erreicht schließlich nach sehr häufigem Schaben einen Endwert, der nicht weiter herabgedrückt werden kann. Dieser Endwert ist unabhängig davon, ob in H_2 oder N_2 geschabt wird.
2. Vorbeileiten von O_2 erhöht das Potential.
3. Beim Schaben in O_2 sinkt das Potential, steigt aber sehr rasch wieder auf den hohen Wert.
4. Führt man nach Behandeln mit Sauerstoff der Elektrode Stickstoff zu, so sinkt das Potential nur wenig, selbst wenn diese Gase das Metall sehr lange umspülen. Schabt man jetzt, so sinkt das Potential, steigt aber rasch wieder etwas.
5. Leitet man jetzt Wasserstoff vorbei, so ändert sich das Potential nicht wesentlich. Beim Schaben in Wasserstoff sinkt das Potential, um sich allmählich zu heben; je öfter man schabt, desto tiefer sinkt das Potential, es wird aber im Laufe der Zeit wieder höher, bis schließlich nach sehr häufigem Schaben ein konstanter, tiefer Endwert erreicht wird, der auch durch Schaben in Stickstoff nicht verändert wird.

Die Versuche stehen im allgemeinen mit denen von G. C. Schmidt in Einklang; sie erweitern sie aber insofern, als sie zeigen, daß die Stärke und Häufigkeit des Schabens von Einfluß ist. Ist das Metall in Stickstoff und Wasserstoff stark geschmirgelt, so ist das Potential sehr niedrig und bleibt im allgemeinen konstant. Wird jetzt Sauerstoff vorbeigeleitet, wodurch das Potential stark steigt, und darauf geschabt, so sinkt das Potential ein wenig, um sofort aber wieder auf den für Sauerstoff charakteristischen Wert zu steigen. Wird darauf das Metall in Stickstoff oder Wasserstoff mäßig geschabt, so sinkt das Potential, steigt aber nach einer gewissen Zeit; wird wieder geschabt, so sinkt das Potential wieder und zwar tiefer als das erste Mal, um darauf wieder zu steigen, bis schließlich nach vielem Schaben ein endgültiges tiefes Potential erreicht wird, das konstant bleibt und sich auch beim Schaben in Stickstoff nicht ändert.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die scheinbar sehr verwickelten Verhältnisse erklärt werden können. Sie lassen sich zurückführen auf die von Durau gefundenen Ergebnisse über die Adsorption von Gasen; sind diese auch bei Silber gefunden, so lassen sie sich sicher auch auf Nickel übertragen, das unedler als Silber ist. Wie Durau nachgewiesen, werden Stickstoff und Wasserstoff reversibel von Silber adsorbiert, Sauerstoff dagegen z. T. irreversibel. Ich nehme nun an, daß bei Nickel die Verhältnisse ähnlich sind. Wenn wir das Metall in Stickstoff sehr stark schmirgeln, so zeigt es ein Potential, das dem reinen Metall entspricht (also Metall plus gelösten Gasen, die nach Duraus Versuchen nicht ganz entfernt werden können). Das Potential ändert sich nicht, auch wenn wir Wasserstoff vorbeileiten, da Nickel diesen molekularen Wasserstoff nicht oder nur in geringer Menge

löst[1]). Sauerstoff wird aber sofort irreversibel aufgenommen; daher steigt das Potential; dieser irreversibel aufgenommene Sauerstoff wird durch vorbeigeleiteten Wasserstoff oder Stickstoff nicht vertrieben, daher ändert sich das Potential nur unbedeutend durch diese Agenzien. Der Sauerstoff löst sich aber nicht nur in der oberflächlichen Schicht, sondern dringt etwas in das Innere hinein. Schabt man, nachdem man vorher durch Stickstoff oder Wasserstoff den Sauerstoff vertrieben hat, nicht allzu stark, so entfernt man die oberflächlichste, stark Sauerstoff enthaltende Schicht. Das Potential sinkt; indem der im Innern des Metalles gelöste Sauerstoff in die Oberfläche diffundiert, steigt das Potential, und erst, wenn durch häufiges Schaben größere Schichten des Metalles entfernt sind, sinkt das Potential auf den tiefen Endwert, der jetzt auch durch weiteres Schaben in Stickstoff und Wasserstoff nicht mehr verändert wird.

Es ergibt sich somit, daß das Potential und die Potentialänderung beim Schaben von der Vorgeschichte des Nickels, d. h. ob es vorher mit Sauerstoff in Berührung gestanden hat, abhängt. Ein Nickelstab, der an der Luft gelegen hat und darauf in Wasserstoff oberflächlich geschabt wird, verhält sich anders wie ein Stab, bei dem dickere Schichten entfernt werden. Dies zeigt deutlich Zahlentafel 5. Erst nach sechsmaligem Schaben, wodurch eine dicke Oberflächenschicht entfernt war, hatte weiteres Schaben keinen Einfluß und blieb dann das Potential konstant. Es erklärt sich jetzt auch, weswegen man beim oberflächlichen Schaben meist keine eindeutigen Werte bekommt; denn das Potential wird davon abhängen, ob das Metall vorher mit Sauerstoff in Berührung war, und wie groß die entfernte Schicht ist.

Die Versuche zeigen, daß Wasserstoff und Stickstoff ohne Einfluß auf das Potential sind, Sauerstoff dagegen ändert das Potential stark.

Wenn wir annehmen, daß nur der Sauerstoff irreversibel adsorbiert, d. h. gelöst wird, so erklärt sich dies verschiedene Verhalten des Sauerstoffs im Vergleich zu Wasserstoff und Stickstoff leicht. Daß auch gelöster Wasserstoff das Potential ändert, beweisen die später mitzuteilenden Versuche.

[1]) G. C. Schmidt l. c. S. 120 nimmt an, daß Nickel auch Wasserstoff löst. Zur Stütze führt er seine Versuche über die Durchlässigkeit von Nickel gegen elektrolytischen Wasserstoff an. Wir haben aber bei den obigen Versuchen molekularen Wasserstoff, und dieser wird nicht gelöst. Unerklärt bleibt auch auf Grund der Schmidtschen Annahme die von ihm gefundene Tatsache, daß, wenn Nickel mit Wasserstoff behandelt ist, das Vorbeileiten von Stickstoff und Schaben in Stickstoff ohne Einfluß ist; es müßte dadurch doch die oberflächliche wasserstoffhaltige Schicht, die das tiefe Potential bedingt, entfernt werden, und daher das Potential steigen, was aber, wie gesagt, nicht der Fall ist.

Die Versuche zeigen also, daß, wenn man nur genügend stark oder häufig genug in Stickstoff oder Wasserstoff schabt, weiteres Schaben keinen Einfluß hat. Das Potential bleibt dann konstant und steigt nicht mehr mit der Zeit. Nach der Theorie von G. C. Schmidt wäre dagegen zu erwarten, daß, wenn die Oberflächenspannung durch das Kratzen zerstört ist, sich die normale Spannung wieder bilden würde, d. h. es müßte stets nach dem Schaben ein Zunehmen des Potentials auftreten. Dies ist aber, wie die Versuche zeigen, nicht der Fall, und damit fällt die Theorie. Wie oben gesagt, lassen sich alle Erscheinungen auf Gasbeladung zurückführen.

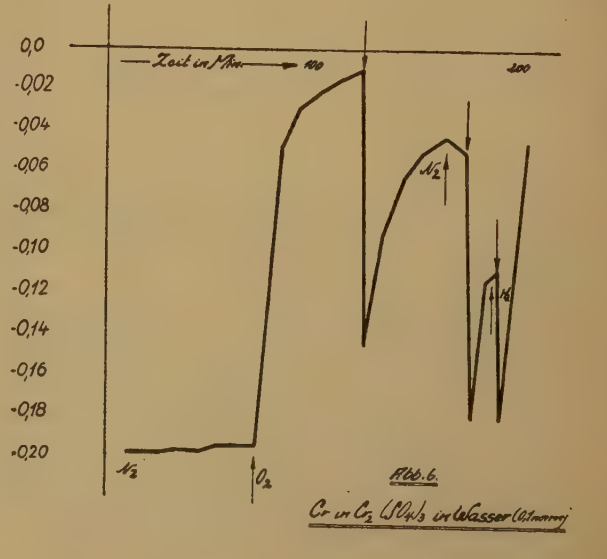
IV. Messungen an Chrom.

Von den vielen Messungen, die ich mit Chrom gemacht habe, teile ich nur einige wenige mit, da sie im wesentlichen dasselbe ergeben, wie die Beobachtungsreihen mit Nickel. Beim Chrom waren die beim Schaben auftretenden Sprünge nicht so ausgeprägt wie beim Nickel, was wohl von der großen Härte des Chroms herrührt.

Zahlentafel 6.

Cr in $Cr_2(SO_4)_3$ in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
5	— 0,199 N_2	127	— 0,145 O_2
10	— 0,199 „	135	— 0,091 „
25	— 0,199 „	145	— 0,063 „
35	— 0,197 „	155	— 0,049 „
45	— 0,197 „	165	— 0,043 N_2
55	— 0,195 „	175	— 0,051 „ gesch.
65	— 0,195 „	178	— 0,181 „
75	— 0,195 O_2	185	— 0,113 „
85	— 0,048 „	190	— 0,109 H_2 „
95	— 0,027 „	192	— 0,181 „
105	— 0,019 „	195	— 0,149 „
115	— 0,015 „	205	— 0,045 „
125	— 0,011 „ gesch.		



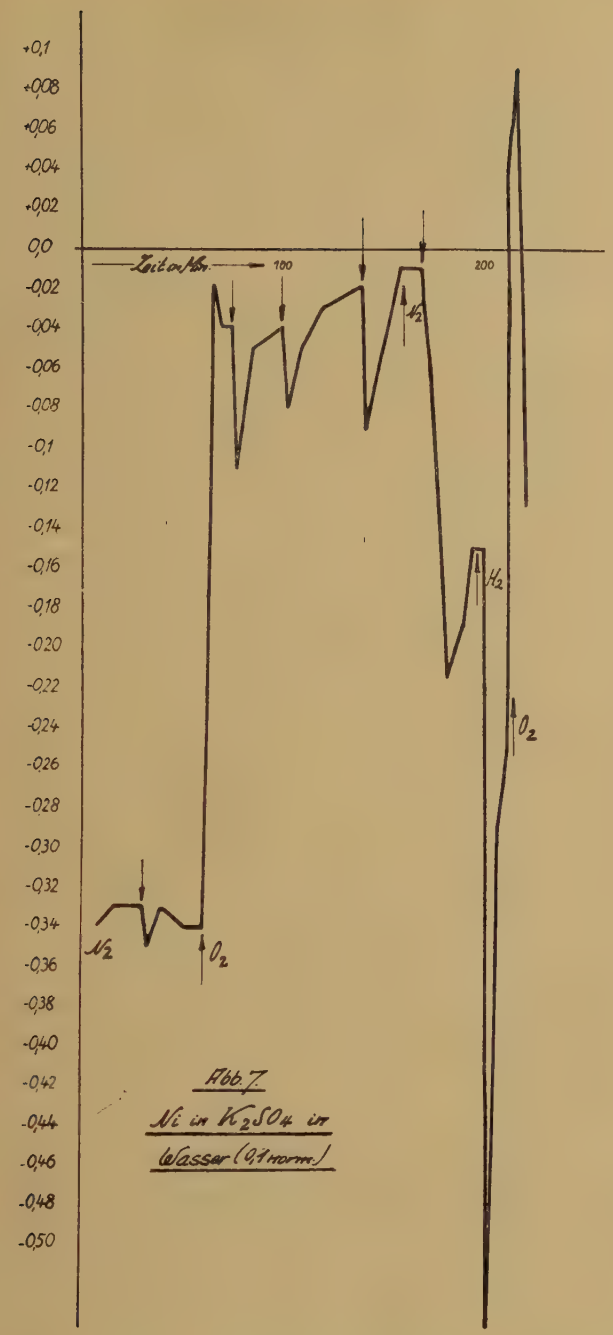


Abb. 7.
Ni in K_2SO_4 in Wasser (0,1 norm.)

Die Versuche stehen mit den Nickelversuchen in bestem Einklang. Auch hier erhält man anfangs nach mehrmaligem Schaben in Stickstoff oder Wasserstoff einen konstanten niedrigen Endwert, der sich auch nicht mit der Zeit ändert; beim Vorbeileiten von Sauerstoff steigt das Potential, um beim Schaben zu fallen und darauf wieder zu steigen. Leitet man jetzt Stickstoff oder Wasserstoff vorbei, so sinkt das Potential nur unbedeutend, ein Beweis, daß der irreversibel aufgenommene Sauerstoff, der das Potential bedingt, durch den vorbeigeleiteten Wasserstoff oder Stickstoff kaum beeinflußt wird. Beim Schaben in Stickstoff oder Wasserstoff sinkt das Potential, um allmählich wieder zu steigen (vgl. Zahlentafel 6). Erst nach sehr häufigem Schaben wird das Potential konstant. Wir sehen somit auch hier, daß nur die gelösten Gase maßgebend sind für das Potential. Alle Erscheinungen lassen sich, wie beim Nickel gezeigt worden ist, hierauf zurückführen.

Ich machte nun noch mehrere Versuche mit Nickel- und Chromelektroden in K_2SO_4-Lösung, um den Einfluß von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und Sauerstoff zu prüfen. Zu dem Zweck wurde ein paar Sekunden an der zu untersuchenden Elektrode Wasserstoff bezw. Sauerstoff entwickelt, während gleichzeitig Stickstoff oder Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Eine nennenswerte Verunreinigung des Gases kann durch die Elektrolyse nicht hervorgerufen worden sein, da dieselbe nur sehr kurze Zeit dauerte, und der Sauerstoff bezw. Wasserstoff sofort durch das hindurchflutende Gas fortgespült wurde.

Zahlentafel 7.
Ni in K_2SO_4 in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
7	— 0,343 N_2	190	— 0,189 N_2
15	— 0,333 „	195	— 0,153 „
30	— 0,331 „ gesch.	200	— 0,153 „
32	— 0,345 „	201	— 0,543 H_2 elektr.
40	— 0,329 „	202	— 0,497 „ „
50	— 0,337 „	203	— 0,475 „ „
60	— 0,341 „	204	— 0,449 „ „
65	— 0,017 O_2	205	— 0,421 „ „
70	— 0,035 „	206	— 0,417 „ „
75	— 0,035 „ „		gesch.
77	— 0,105 „	207	— 0,287 „ „
85	— 0,045 „	212	— 0,249 „ „
100	— 0,017 „ „	214	+ 0,059 O_2 „
102	— 0,079 „	215	+ 0,037 „ „
110	— 0,045 „	216	+ 0,025 „ „
120	— 0,029 „	217	+ 0,015 „ „
140	— 0,017 „ „	218	+ 0,011 „ „
142	— 0,087 „	219	— 0,003 „ „
150	— 0,053 „		gesch.
160	— 0,013 „	221	— 0,123 „ „
170	— 0,007 „	222	— 0,127 „ „
175	— 0,083 N_2 „	223	— 0,133 „ „
182	— 0,209 „		

Ich teile die Vorgeschichte, d. h. die Einflüsse des Schabens in Stickstoff und Wasserstoff nicht mit, da diese identisch waren mit den früheren Reihen. Nach öfterem Schaben erhielt ich konstante Werte.

Zahlentafel 8.

Cr. in K_2SO_4 in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
10	— 0,307 N_2	206	— 0,403 H_2 elektr.
20	— 0,305 „	207	— 0,393 „ „
30	— 0,301 „ gesch.	208	— 0,387 „ „
38	— 0,333 „	209	— 0,375 „ „
45	— 0,321 „ „	210	— 0,357 „ „
52	— 0,331 „		gesch.
60	— 0,317 „	212	— 0,349 „ „
75	— 0,315 „	214	— 0,343 „ „
80	— 0,263 O_2	216	— 0,063 O_2 „
90	— 0,249 „ „	217	— 0,181 „ „
97	— 0,249 „ „	218	— 0,259 „ „
108	— 0,278 „	219	— 0,267 „ „
115	— 0,251 „	221	— 0,295 „ „
125	— 0,287 N_2		gesch.
135	— 0,311 „ „	222	— 0,293 „ „
143	— 0,321 „	223	— 0,293 „ „
150	— 0,313 „ „	225	— 0,537 H_2 „
160	— 0,313 „	226	— 0,481 „ „
165	— 0,309 H_2	227	— 0,459 „ „
175	— 0,307 „ „	228	— 0,427 „ „
177	— 0,323 „	229	— 0,399 „ „
185	— 0,317 „	230	— 0,357 „ „
190	— 0,311 N_2	231	— 0,339 „ „
200	— 0,311	232	— 0,319 „ „
202	— 0,631 H_2 elektr.		gesch
203	— 0,573 „ „	235	— 0,297 „ „
204	— 0,517 „ „	236	— 0,283 „ „
205	— 0,445 „ „	239	— 0,279 „ „

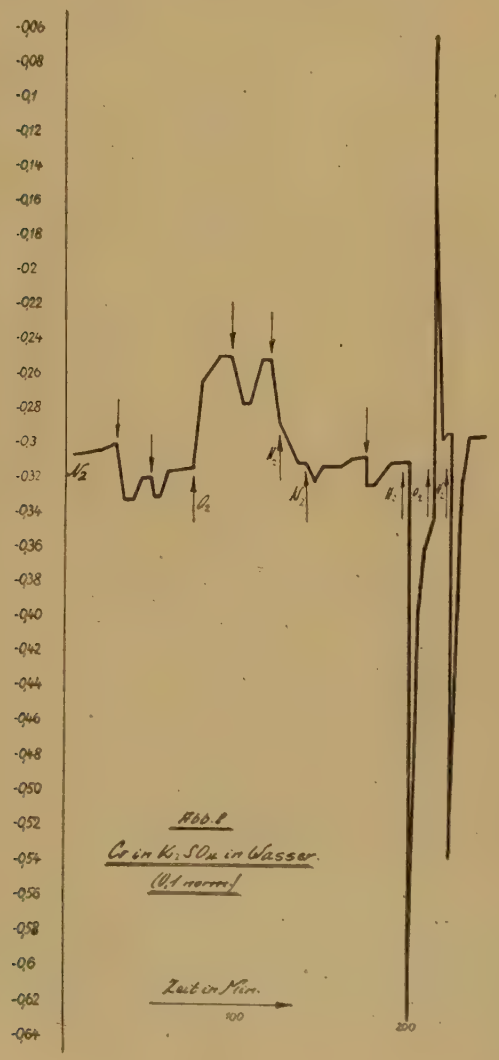


Abb. 8
Cr in K_2SO_4 in Wasser
(0,1 norm.)

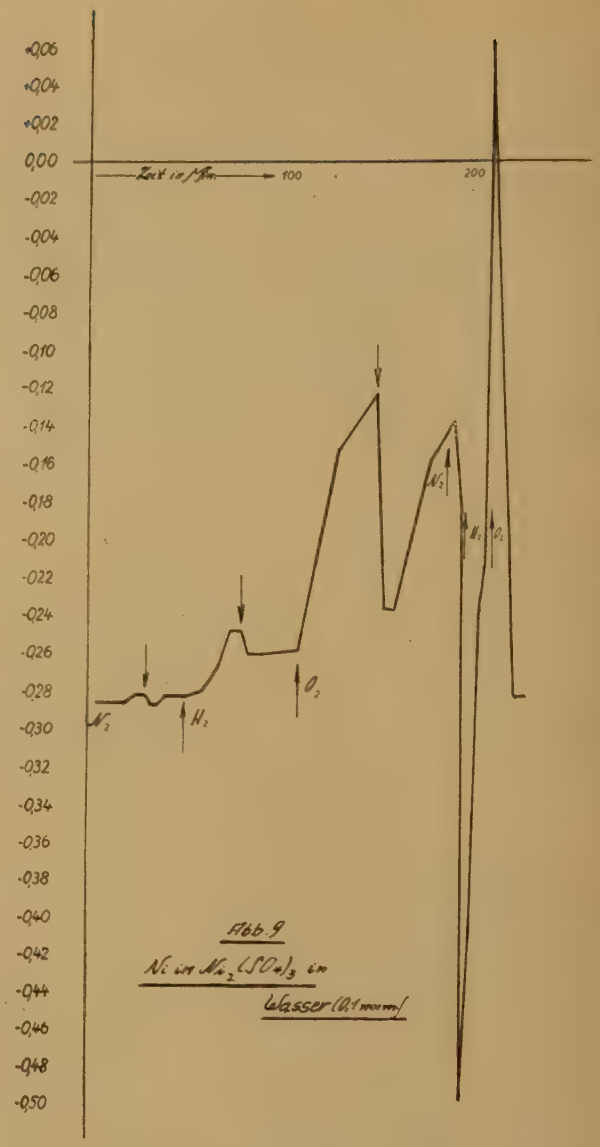


Abb. 9
Ni in $Ni_2(SO_4)_3$ in
Wasser (0,1 norm.)

Zahlentafel 9.

Ni in $Ni_2(SO_4)_3$ in Wasser (0,1 norm.)

Z.	P.	Z.	P.
5	— 0,287 N_2	198	— 0,469 H_2 elektr.
15	— 0,287 „ gesch.	199	— 0,435 „ „
18	— 0,287 „	200	— 0,399 „ „
25	— 0,283 „	201	— 0,357 „ „
30	— 0,283 „	202	— 0,301 „ „
35	— 0,285 „ „		gesch.
50	— 0,283 „	203	— 0,253 „ „
55	— 0,281 H_2	204	— 0,243 „ „
65	— 0,271 „	205	— 0,233 „ „
70	— 0,261 „	206	— 0,223 „ „
80	— 0,259 „ „	207	— 0,213 „ „
90	— 0,261 „	208	— 0,209 „ „
105	— 0,259 „	210	+ 0,055 O_2 „
110	— 0,203 „	211	+ 0,013 „ „
130	— 0,153 „	212	— 0,011 „ „
150	— 0,123 „	213	— 0,035 „ „
160	— 0,237 O_2 „	214	— 0,073 „ „
170	— 0,197 „	216	— 0,125 „ „
180	— 0,157 „	217	— 0,139 „ „
190	— 0,137 „	218	— 0,169 „ „
192	— 0,168 N_2	219	— 0,199 „ „
195	— 0,183 „		gesch.
197	— 0,507 H_2 elektr.	221	— 0,283 „ „

Aus den Versuchen ergibt sich: Elektrolytischer Wasserstoff und Sauerstoff rufen eine starke Änderung des Potentials hervor. Es erklärt sich dies leicht daraus, daß diese elektrolytisch dargestellten Gase z. T. ionisiert sind; diese werden aber leicht von den Metallen gelöst. Man erkennt auch hier, daß der Gasgehalt maßgebend für das Potential ist. Bei meinen Versuchen änderte sich das Potential sehr schnell mit der Zeit; dies erklärt sich daraus, daß nur geringe Mengen gelöst waren.

V. Verhalten des Chroms in trockenen Gasen.

Die vorhergehenden Versuche haben es wahrscheinlich gemacht, daß sich mit den passivierbaren Metallen Sauerstoff irreversibel verbindet oder irgendwie in der Oberfläche irreversibel okkludiert wird. Die nachfolgenden Versuche wurden unternommen, um diese Sauerstoffschicht näher zu charakterisieren. Wie Eggert[1]) nachgewiesen, behält ein durch Schaben gereinigtes und daher aktives Chrom seinen aktiven Zustand lange bei; wird es in einem luftverdünnten Raum oder in Stickstoff bezw. Wasserstoff erhitzt, so bleibt es nach dem Abkühlen lange Zeit aktiv. Eine Abnahme der Aktivität konnte nicht beobachtet werden; allerdings sind die Versuche auch nur über 12 Stunden ausgedehnt worden. An der Luft wurde das Chrom dagegen sofort passiv.

Ich habe diese Versuche erweitert, indem ich die Frage zu lösen suchte: Wie verhält sich passives Chrom, das lange mit Sauerstoff in Berührung gestanden hat, beim Erhitzen?

Um dies zu untersuchen, brachte ich in Reagenzgläschen je ein kleines Stück Chrom, leitete durch die Gläschen Wasserstoff, den ich im Kippschen Apparat entwickelte, über konzentrierter Schwefelsäure ($s = 1{,}84$) wusch, über einem Kupferdrahtnetz reduzierte und über Phosphorpentoxyd trocknete. Die Reagenzgläser wurden 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, während dauernd Wasserstoff durchperlte. Darauf wurden sie zugeschmolzen. Nach dem Abkühlen löste sich das Chrom nicht in verdünnter Säure auf, war also passiv. Dasselbe war der Fall, als ich das Chrom auf 250° und 350° erhitzte. Hieraus ist zu schließen, daß der aufgenommene Sauerstoff, falls er die Ursache der Passivität ist, außerordentlich fest gebunden ist; dies stimmt mit den Versuchen von Durau überein, der fand, daß die Metalle selbst durch Schmelzen in Vakuum kaum von den gelösten Gasen befreit werden können. Umgekehrt behielt Chrom, das durch den Funken in Wasserstoff aktiviert war, diesen Zustand unbegrenzt lange.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, Heft 1 1927.

VI. Passivität des Eisens.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sprechen unzweifelhaft zu Gunsten der Auffassung, daß die Ursache der Passivität die Sauerstoffbeladung ist. Aber es gibt eine Reihe von Versuchen, die gegen diese Hypothese sprechen; hierhin gehört vor allem ein Versuch von G. C. Schmidt[1]). Derselbe zeigt, daß Eisen in KNO_3 bei der Elektrolyse nicht in Lösung geht, wohl aber ist dies der Fall, wenn man auf der anderen Seite des Eisens Wasserstoff oder sogar Sauerstoff elektrolytisch entwickelt. Ich habe diese Versuche wiederholt, sorgte aber dafür, daß die Temperatur konstant blieb. Das Konstanthalten der Temperatur ist wichtig, da die Aktivität durch Temperaturerhöhung von selbst herbeigeführt wird.

Die Versuchsanordnung war ähnlich wie die von G. C. Schmidt und Th. Lücke benutzte. Wegen Einzelheiten verweise ich auf die von ihnen gegebene Beschreibung und Figur[2]). Das Prinzip ist folgendes: Es wird untersucht, wieviel Eisen bei der Elektrolyse in Lösung geht, einmal, wenn auf der andern Seite Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt wird, das andere Mal, während keine Gase entwickelt werden. Durch starke Zirkulation des Elektrolyten wurde aber dafür Sorge getragen, daß keine Temperaturerhöhung auftrat. Die Stromdichte war in allen Fällen 0,1.

Es ergab sich in einer 1,5prozentigen K_2SO_4-Lösung mit einem Eisenblech von 0,05 mm Dicke

ohne H	mit H
1,42 %	100 %
59,57 %	100 %.

Die Versuche wurden jetzt mit einer 1,5prozentigen KNO_3-Lösung wiederholt. Elektrodenverlust in %:

ohne H	mit H	ohne O	mit O
1,84 %	10,68 %		
15,54 %	100 %		
32,26 %	100 %	24,82 %	100 %
17,76 %	100 %	18,07 %	100 %
12,46 %	100 %.		

Diese Versuche bestätigen die Resultate von G. C. Schmidt[3]).

Neuere Versuche, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, haben gezeigt, daß das Eisen nur Sauerstoff durchläßt, wenn es porös ist, also Kanäle hat, die allerdings mikroskopisch nicht sichtbar sind. Die hier beobachtete Erscheinung hat also mit der Passivität nichts zu tun.

[1]) Vergl. G. C. Schmidt, loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. Physik, 8, 152 (1922).
[3]) Vergl. G. C. Schmidt, loc. cit.

Ergebnisse.

1. Beim Schaben sinkt das Potential von Nickel und erreicht schließlich nach sehr häufigem Schaben einen Endwert, der nicht weiter herabgedrückt werden kann. Dieser Endwert ist unabhängig davon, ob in H_2 oder N_2 geschabt wird.
2. Vorbeileiten von O_2 erhöht das Potential.
3. Beim Schaben in O_2 sinkt das Potential, steigt aber sehr rasch wieder auf den hohen Wert.
4. Führt man nach Behandeln mit Sauerstoff der Elektrode Stickstoff zu, so sinkt das Potential nur wenig, selbst wenn diese Gase das Metall sehr lange umspülen. Schabt man jetzt, so sinkt das Potential, steigt aber rasch wieder etwas.
5. Leitet man jetzt Wasserstoff vorbei, so ändert sich das Potential nicht wesentlich. Beim Schaben in Wasserstoff sinkt das Potential, um sich allmählich zu heben; je öfter man schabt, desto tiefer sinkt das Potential, es wird aber im Laufe der Zeit wieder höher, bis schließlich nach sehr häufigem Schaben ein konstanter tiefer Endwert erreicht wird, der auch durch Schaben in Stickstoff nicht verändert wird.
6. Chrom verhält sich beim Schaben und Vorbeileiten von Gasen wie Nickel.
7. Elektrolytischer Wasserstoff und Sauerstoff verändern das Potential von Nickel und Chrom sehr stark.
8. Die Beobachtungen sprechen zu Gunsten der Theorie, daß irreversibel aufgenommener Sauerstoff die Ursache der beim Schaben auftretenden Erscheinungen ist und wahrscheinlich auch die Passivität bedingt.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausgeführt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die unermüdliche Unterstützung, die er mir bei Ausführnng der Untersuchungen hat angedeihen lassen. Auch Herrn Dr. Eggert danke ich für manche praktische Hilfeleistung beim Aufbau meiner Apparatur und bei Ausführung der Messungen.

Lebenslauf.

Ich, Maria Marke, katholischer Konfession, wurde geboren am 2. Mai 1902 zu Hüsten i. W. als Tochter des Rektors Franz Marke und seiner Gattin Emmy geb. Schulte. Nach Besuch der Volksschule zu Hüsten war ich Schülerin des katholischen Lyzeums in Arnsberg. Von Ostern 1918 bis 1921 besuchte ich die realgymnasiale Studienanstalt St. Ursula in Osnabrück und bestand am 22. Februar 1921 das Abiturientenexamen. Von Ostern 1921 bis 1927 studierte ich an den Universitäten Münster, Göttingen und München Physik, Mathematik und Philosophie.

Meine Lehrer waren in Physik die Herren Professoren: G. C. Schmidt, Kratzer, Szivessy, Born, Franck, Pohl, Runge, Emden, von Schwarz; in Mathematik: Lichtenstein, Schewior, Neder, König, Landau, Courant, Hilbert; in Philosophie: Ettlinger, Brunswig, Janssen, Nohl, Misch.